

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-354389
(43)Date of publication of application : 24.12.1999

(51)Int.CI. H01G 9/058
H01M 4/02
H01M 4/48
H01M 4/58
H01M 10/36

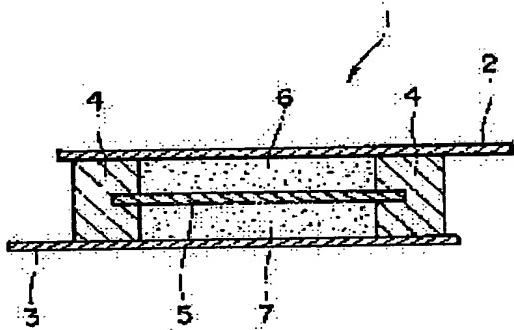
(21)Application number : 10-154864 (71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD
(22)Date of filing : 03.06.1998 (72)Inventor : OSAWA YASUHIKO

(54) ELECTROCHEMICAL CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrochemical capacitor at a low cost with large capacitance i.e., high energy density.

SOLUTION: The electrochemical capacitor comprises a pair of active C electrodes 6, 7, ion-permeable porous separator inserted between the pair of active C electrodes 6, 7 to electronically insulate them, and electrolytic soln. contained in the active C electrodes 6, 7 and separator 5 wherein the active C electrodes 6, 7 contain an Ru compd. and V compd.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-354389

(43)公開日 平成11年(1999)12月24日

(51)Int.Cl.⁶

H 01 G 9/058
H 01 M 4/02
4/48
4/58
10/36

識別記号

F I

H 01 G 9/00
H 01 M 4/02
4/48
4/58
10/36

3 0 1 A
A
Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21)出願番号

特願平10-154864

(22)出願日

平成10年(1998)6月3日

(71)出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72)発明者 大澤 康彦

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(74)代理人 弁理士 永井 冬紀

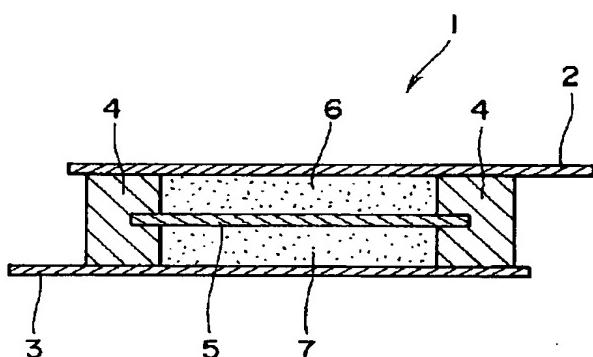
(54)【発明の名称】電気化学キャパシタ

(57)【要約】

【課題】低成本で容量すなわちエネルギー密度の大きな電気化学キャパシタを提供する。

【解決手段】一対の活性炭電極6, 7と、これらの一対の活性炭電極6, 7の間に介在して電子的に絶縁するイオン透過性多孔質セパレータ5と、活性炭電極6, 7とセパレータ5に含ませた電解質溶液とを有する電気化学キャパシタであって、活性炭電極6, 7がルテニウム化合物とバナジウム化合物を含む。

【図 1】



それだけでキャパシタを構成しようとするとコストが高くなるという問題がある。また、RuやIrを大量に消費すると資源不足になる心配がある。

【0005】本発明の目的は、低成本で容量すなわちエネルギー密度の大きな電気化学キャパシタを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため本発明は、一対の活性炭電極と、これらの一対の活性炭電極の間に介在して電子的に絶縁するイオン透過性多孔質セパレータと、活性炭電極とセパレータに含ませた電解質溶液とを有する電気化学キャパシタであって、活性炭電極がルテニウム化合物とバナジウム化合物を含むことを特徴とする電気化学キャパシタ。

【請求項2】請求項1に記載の電気化学キャパシタにおいて、

前記ルテニウム化合物と前記バナジウム化合物は、三塩化ルテニウムとバナジン酸塩を溶解させた水溶液から活性炭に吸着させた後、470度Cより低い温度で熱処理することにより生成されることを特徴とする電気化学キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気化学キャパシタに関する。

【0002】

【従来の技術とその問題点】固体と液体とが接触する界面では、極めて短い距離を隔てて正、負の電荷が対向して配列し、電気二重層が形成される。この電気二重層に直流電界を印加すると電気容量が蓄積される。この電気容量を利用して電力の充電と放電を行う、電気二重層キャパシタが知られている（例えば、特開平9-129509号公報参照）。この電気二重層キャパシタは、容量の小さな電池のようなエネルギー・デバイスとして、ICのメモリーバックアップ用を始め、種々の家電製品に使われ始めている。また、最近では容量の大きな電気二重層キャパシタが開発され、低成本で高出力が得られるパワーキャパシタとして、ハイブリッド車両（HEV）への応用が進められている。

【0003】しかし、活性炭の表面積を利用する電気二重層キャパシタは、ハイブリッド車両へ応用するには単位重量および単位体積当たりの容量が小さいという問題がある。電気二重層キャパシタの単位重量および単位体積当たりの容量は、電池のエネルギー密度（Wh/kg、Wh/l）に相当するから、電気二重層キャパシタはエネルギー密度が小さいことになる。

【0004】このような電気二重層キャパシタの容量不足を改善するために、活性炭の代わりにRuO₂・xH₂Oなどを用い、高速の酸化還元反応により充放電を行う酸化還元キャパシタの開発が進められている（例えば、Electrochemical Capacitors, F. M. Deinick et al. Editors, Electrochemical Society PV 96-25, p. 208, the Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, Nj (1997) 参照）。この酸化還元キャパシタは、従来の電気二重層キャパシタに比べて容量は大きいが、現在開発されているRuやIrなどの材料は高価であり、

10

活性炭電極がルテニウム化合物とバナジウム化合物を含むことにより、上記目的を達成する。なお、ルテニウム化合物とバナジウム化合物は、三塩化ルテニウムとバナジン酸塩を溶解させた水溶液から活性炭に吸着させた後、470度Cより低い温度で熱処理することにより生成されるのが望ましい。

【0007】

【発明の効果】本発明によれば、活性炭の表面の電気二重層の容量に加え、活性炭に付着した少量のルテニウム化合物とバナジウム化合物の両者の存在によって発現する大きな容量成分が加わるので、高容量で且つ低成本の電気化学キャパシタを得ることができる。

【0008】

【発明の実施の形態】図1は一実施の形態の評価セルの断面図である。電気化学キャパシタの評価セル1は、正極集電体2と負極集電体3と絶縁性ゴムシート4の間の空間を、イオン透過性多孔質膜セパレータ5で仕切り、その両側に正極活性炭微粒子6と負極活性炭微粒子7を充填して形成したものである。なお、多孔質膜セパレータ5は、正極活性炭微粒子6と負極活性炭微粒子7との間を電子的に絶縁し、イオンの透過を許容するもので、ニトロセルロースのメンブランフィルターなどを用いることができる。この評価セル1の正極活性炭微粒子6と負極活性炭微粒子7の体積サイズは、それぞれ直径12mmの円形で、厚さ1mmとする。

【0009】正負両極の活性炭微粒子6、7は、ルテニウム化合物とバナジウム化合物を含み、三塩化ルテニウムとバナジン酸塩を溶解させた水溶液から活性炭に吸着させた後、470度Cより低い温度で熱処理して生成する。

【0010】本発明は、三塩化ルテニウムとバナジン酸塩の両化合物を活性炭の細孔内に均一により多く吸着させるため、両化合物を溶解した水溶液に活性炭を分散し、両化合物を活性炭に同時に吸着させることによって活性炭の細孔内に両化合物を共存させ、その状態で熱処理することによって容量に寄与できる成分を効率よく生じさせる。本発明による活性炭電極の容量増加のメカニズムはまだよく分からないが、三塩化ルテニウムとバナ

30

40

50

ジン酸塩のいずれか一方のみを活性炭に吸着させて熱処理しても、活性炭のみの場合に比べて容量がほとんど増加しないことからも、ルテニウム化合物とバナジウム化合物の両方を活性炭に吸着させて熱処理することの容量増加に対する有効性が支持される。なお、容量増加に寄与する成分としては、アモルファスのRuO₂が考えられるが、バナジウム化合物の寄与や、活性炭自体の容量増加メカニズムの寄与も否定しきれない。

【0011】

【実施例】以下、図1に示す評価セルを用いた実施例を説明する。

《実施例1》0.25gの三塩化ルテニウムRuCl₃・3H₂Oを20mlの蒸留水に溶かして水溶液を作り、それと別個に0.25gのメタバナジン酸アンモニウムNH₄VO₃を、超音波を照射しながら20mlの蒸留水に溶かして水溶液（薄い黄色）を作った。次に、両水溶液を混合して全体を50mlにし、蓋付きの瓶に入れて中にBET比表面積が1500m²/gの活性炭微粒子（M-15と略記する）を5g加えてよく振り混ぜた。活性炭はすぐに沈殿するので、しばらくの間時々振り混ぜて攪拌した*20

【表1】

複合活性炭の静電容量

セル	活性炭	吸着化合物	静電容量(F/g)
実施例1	M-15	RuCl ₃ +NH ₄ VO ₃	209
比較例1	M-15	なし	150
比較例2	M-15	RuCl ₃ のみ	137
比較例3	M-15	NH ₄ VO ₃ のみ	155
実施例2	M-20	RuCl ₃ +NH ₄ VO ₃	213
比較例4	M-20	なし	160

M-15: BET比表面積1500m²/gの活性炭。

M-20: BET比表面積2000 m²/gの活性炭。

【0014】《比較例1》次に、上記実施例1で使用した活性炭M-15を、三塩化ルテニウムとメタバナジン酸アンモニウムを吸着させずにそのまま用いて評価セルを作り、上記実施例1と同様に容量を評価した。その結果を比較例1として上記表1に示す。

【0015】《比較例2》また、上記実施例1で使用した活性炭M-15に三塩化ルテニウムのみを吸着させ、評価セルを作り、上記実施例1と同様に容量を評価した。その結果を比較例2として上記表1に示す。

【0016】《比較例3》さらに、上記実施例1で使用した活性炭M-15にメタバナジン酸アンモニウムのみを吸着させ、評価セルを作り、上記実施例1と同様に容量を評価した。その結果を比較例3として上記表1に示す。

【0017】《実施例2》上記実施例1の活性炭を比表

*後、1昼夜放置した。上澄み液はほとんど無色透明に近かった。活性炭をろ過して風乾後、110℃の乾燥器でさらに乾燥した。さらに、電気炉に入れて活性炭の着火温度470℃にならないように注意しながら、室温から1時間程度で430℃まで昇温し、その温度に約40分間保った後、電気炉の加熱を止めて放冷した。

【0012】得られたサンプルを所定量、メノウ乳鉢に入れて秤量し、そこへ5モル/リットルの硫酸を加えてよくかき混ぜ、全体を適度によく湿らせた。この時の活性炭微粒子は34wt%であった。この粗いペースト状のものを、図1に示す評価セル1の正極部と負極部に同量ずつ詰めて正極活性炭微粒子6および負極活性炭微粒子7とする。

【0013】次に、評価セル1の上と下から適度に押しつけて充放電試験を行った。充放電は、図2に示すように0-0.7Vの間で行い、電流値を10mAとした。評価セル1の静電容量は放電電気量を放電区間電圧で除して求め、活性炭単位重量当たりの容量として表1に示す。

【表1】

面積が2000m²/gの活性炭微粒子（M-20と略記する）とし、評価セルを作り、上記実施例1と同様に容量を評価した。その結果を実施例2として上記表1に示す。

【0018】《比較例4》上記実施例2で使用した活性炭M-20を、三塩化ルテニウムとメタバナジン酸アンモニウムを吸着させずにそのまま用いて評価セルを作り、上記実施例1と同様に容量を評価した。その結果を比較例4として上記表1に示す。

【0019】表1から明らかのように、本発明の実施例1、2はそれぞれ、比較例1～3、4に対して静電容量が明らかに大きくなっている。

【図面の簡単な説明】

【図1】一実施の形態の評価セルの断面図である。

【図2】評価セルの充放電試験方法を示す図である。

5

6

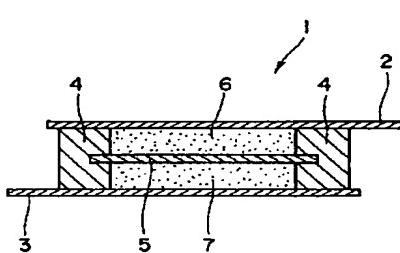
【符号の説明】

- 1 評価セル
2 正極集電体
3 負極集電体

- 4 絶縁性ゴムシート
5 イオン透過性多孔質膜セパレータ
6 正極活性炭微粒子
7 負極活性炭微粒子

【図 1】

【図 1】



【図 2】

【図 2】

